



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103476726 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 25

(21) 申请号 201280016572. 8

(22) 申请日 2012. 04. 02

(30) 优先权数据

2011-081833 2011. 04. 01 JP

2011-081720 2011. 04. 01 JP

2011-081719 2011. 04. 01 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 09. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2012/059002 2012. 04. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02012/137744 JA 2012. 10. 11

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 阿部启介 桑原雄一 河合洋平

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 刘多益

(51) Int. Cl.

G03C 17/25 (2006. 01)

B32B 7/02 (2006. 01)

B32B 17/06 (2006. 01)

B60J 1/00 (2006. 01)

G03C 17/23 (2006. 01)

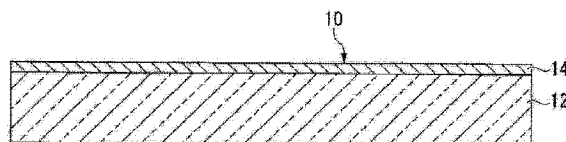
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

附有低反射膜的玻璃板

(57) 摘要

本发明涉及一种附有低反射膜的玻璃板(10),是在玻璃板(12)的表面上具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜(14)的附有低反射膜的玻璃板(10),波长 300 ~ 1200nm 范围内的低反射膜(14)的最低反射率在 1.7% 以下,低反射膜(14)表面的水接触角在 97° 以上,低反射膜(14)表面的油酸接触角在 50° 以上,低反射膜(14)表面的油酸滚落角在 25° 以下。通过本发明,能够提供玻璃板表面具有反射率足够低、且油脂污渍除去性良好的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板、可制造所述附有低反射膜的玻璃板的制造方法、及具有所述附有低反射膜的玻璃板的显示装置。



1. 附有低反射膜的玻璃板,是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板,其中,

波长 300 ~ 1200nm 范围内的所述低反射膜的最低反射率在 1.7% 以下,

所述低反射膜表面的水接触角在 97° 以上,

所述低反射膜表面的油酸接触角在 50° 以上,

所述低反射膜表面的油酸滚落角在 25° 以下。

2. 如权利要求 1 所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,所述包含基质和中空微粒的单层低反射膜形成于所述玻璃板的至少一面的最外层。

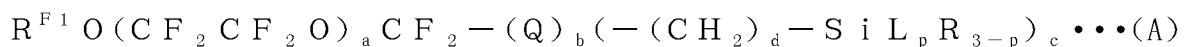
3. 如权利要求 1 或 2 所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,由 X 射线光电子能谱法测定的所述低反射膜表面的氟元素的比例为 3 ~ 20 原子%。

4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,由扫描型探针显微镜装置测定的所述低反射膜表面的算术平均粗糙度(Ra)为 3.0 ~ 5.0nm。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,所述低反射膜的折射率为 1.20 ~ 1.46。

6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,所述基质以二氧化硅为主成分、且具有来自含氟醚化合物的结构,所述含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且所述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,所述含氟醚化合物为下式(A)所表示的化合物(A),



其中, R^{F1} 为碳数 1 ~ 20 的一价全氟饱和烷基或碳原子-碳原子间插入有醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的一价全氟饱和烷基,且为不含 $-OCF_2O-$ 结构的基团,

a 为 1 ~ 200 的整数,

b 为 0 或 1,

Q 在 b 为 0 时不存在,在 b 为 1 时为二价或三价连结基,

c 在 Q 不存在或 Q 为二价连结基时为 1,在 Q 为三价连结基时为 2,

d 为 2 ~ 6 的整数,

L 为水解性基团,

R 为氢原子或一价烷基,

p 为 1 ~ 3 的整数。

8. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,所述中空微粒为中空二氧化硅微粒。

9. 附有低反射膜的玻璃板的制造方法,是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,具备:

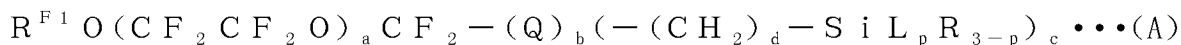
将包含基质前体、中空微粒和溶剂的涂布液涂布于玻璃板的表面、进行烧成的工序,

所述基质前体包含二氧化硅前体和含氟醚化合物和 / 或其水解缩合物,所述含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且所述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基,

所述涂布液中的中空微粒与二氧化硅前体(SiO₂ 换算)的质量比(中空微粒 / SiO₂)为 6/4 ~ 4/6,

涂布液中含氟醚化合物的比例相对于中空微粒与二氧化硅前体(SiO₂ 换算)的总量(100 质量%)为 0.8 ~ 3.0 质量%。

10. 如权利要求 9 所述的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,其特征在于,所述含氟醚化合物为下式(A)所表示的化合物(A),



其中, R^{F1} 为碳数 1 ~ 20 的一价全氟饱和烷基或碳原子-碳原子间插入有醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的一价全氟饱和烷基,且为不含 -O C F₂ O-结构的基团,

a 为 1 ~ 200 的整数,

b 为 0 或 1,

Q 在 b 为 0 时不存在,在 b 为 1 时为二价或三价连结基,

c 在 Q 不存在或 Q 为二价连结基时为 1,在 Q 为三价连结基时为 2,

d 为 2 ~ 6 的整数,

L 为水解性基团,

R 为氢原子或一价烷基,

p 为 1 ~ 3 的整数。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,其特征在于,所述二氧化硅前体为烷氧基硅烷的水解缩合物。

12. 如权利要求 11 所述的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,其特征在于,还具备在烷氧基硅烷水解后加入所述化合物(A)、接着加入中空微粒的分散液而调制涂布液的工序。

13. 如权利要求 9 ~ 12 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,其特征在于,所述中空微粒为中空二氧化硅微粒。

14. 显示装置,包括框体、显示部件、和配置于所述显示部件的显示面的权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板。

15. 如权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的附有低反射膜的玻璃板,其特征在于,用于显示装置。

附有低反射膜的玻璃板

技术领域

[0001] 本发明涉及附有低反射膜的玻璃板、附有低反射膜的玻璃板的制造方法、显示装置及用于显示装置的附有低反射膜的玻璃板。

背景技术

[0002] 玻璃板的表面上具有低反射膜的附有低反射膜的玻璃板被用作太阳能电池的覆盖玻璃、各种显示器及其正面板、各种窗玻璃、或触摸屏的覆盖玻璃等。

[0003] 在手机或携带信息终端等的小型显示器、各种电视机等的大型显示器、或者触摸屏等的各种显示装置中,为了在保护显示器的同时提高美观度,越来越多地在显示部件的正面使用覆盖玻璃(保护玻璃)。于是,为了提升显示装置所显示的图像的视觉辨识度,使用具有防可见光反射膜的附有低反射膜的玻璃板作为覆盖玻璃。

[0004] 其中,用于各种显示器、汽车用窗玻璃、触摸屏等的附有低反射膜的玻璃板或用于前述显示装置的前述附有低反射膜的玻璃板频繁地被人手所接触,要求具有指纹等的油脂污渍的除去性。

[0005] 作为赋予附有低反射膜的玻璃板以油脂污渍除去性的方法,广为人知的有在其表面贴附防止油脂污渍的膜的方法、或在防反射层上涂布防污层的方法(专利文献1)。

[0006] 但是,在附有低反射膜的玻璃板的表面贴附防止油脂污渍的膜的情况下,由于增加膜的制造工序、膜的贴附工序等工序,产生生产性降低、因贴附不均而导致外观品质下降、或随着膜贴附而成本上升等问题。而在防反射层上涂布防污层的情况下,也产生生产性下降等问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1 日本专利特表 2002 - 506887 号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的技术问题

[0011] 本发明提供一种反射率足够低、且油脂污渍除去性良好的、玻璃板的表面具有单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板、可制造所述附有低反射膜的玻璃板的制造方法、及具有所述附有低反射膜的玻璃板的显示装置。

[0012] 解决技术问题所采用的技术方案

[0013] 本发明的附有低反射膜的玻璃板是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板,其中,波长 300 ~ 1200nm 范围内的所述低反射膜的最低反射率在 1.7% 以下,所述低反射膜表面的水接触角在 97° 以上,所述低反射膜表面的油酸接触角在 50° 以上,所述低反射膜表面的油酸滚落角在 25° 以下。

[0014] 表示上述数值范围的“~”以包括其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用,只要没有特别限定,以下本说明书中的“~”都以相同含义使用。

[0015] 本发明的附有低反射膜的玻璃板中,单层低反射膜是指赋予低反射功能的均质、或实质上均质、或不均质的一层结构的膜。此外,本发明的附有低反射膜的玻璃板意味着所述低反射膜形成于玻璃板的至少一方表面的最外层的玻璃板。因此,在所述附有低反射膜的玻璃板的未形成所述低反射膜的相反侧的玻璃面、或形成于最外层的低反射膜的下层,可形成一层乃至多层的导电膜、近红外线遮断膜、防电磁波膜、色调调整膜、粘合性改善膜、耐久性提高膜、防静电膜、其它各种的所需功能膜。

[0016] 优选由 X 射线光电子能谱法测定的所述低反射膜表面的氟元素的比例为 3 ~ 20 原子%。

[0017] 优选由扫描型探针显微镜装置测定的所述低反射膜表面的算术平均粗糙度(Ra)为 3.0 ~ 5.0nm。

[0018] 优选所述低反射膜的折射率为 1.30 ~ 1.46。

[0019] 优选所述基质以二氧化硅为主成分、且具有来自含氟醚化合物的结构,所述含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且所述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基。

[0020] 优选所述含氟醚化合物为下式(A)所表示的化合物(A),

[0021] $R^{F1}O(CF_2CF_2O)_aCF_2-(Q)_b(-(CH_2)_d-SiL_pR_{3-p})_c \cdots(A)$

[0022] 其中, R^{F1} 为碳数 1 ~ 20 的一价全氟饱和烃基或碳原子-碳原子间插入有醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的一价全氟饱和烃基,且为不含 $-OCF_2O-$ 结构的基团,

[0023] a 为 1 ~ 200 的整数,

[0024] b 为 0 或 1,

[0025] Q 在 b 为 0 时不存在,在 b 为 1 时为二价或三价连结基,

[0026] c 在 Q 不存在或 Q 为二价连结基时为 1,在 Q 为三价连结基时为 2,

[0027] d 为 2 ~ 6 的整数,

[0028] L 为水解性基团,

[0029] R 为氢原子或一价烃基,

[0030] p 为 1 ~ 3 的整数。

[0031] 优选所述中空微粒为中空二氧化硅微粒。

[0032] 本发明的附有低反射膜的玻璃板的制造方法是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,具备:将包含基质前体、中空微粒和溶剂的涂布液涂布于玻璃板的表面、进行烧成的工序,基质前体包含二氧化硅前体和含氟醚化合物和 / 或其水解缩合物,所述含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且所述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基,所述涂布液中的中空微粒与二氧化硅前体(SiO_2 换算)的质量比(中空微粒 / SiO_2)为 6/4 ~ 4/6,涂布液中含氟醚化合物的比例相对于中空微粒与二氧化硅前体(SiO_2 换算)的总量(100 质量%)为 0.8 ~ 3.0 质量%。

[0033] 此外,上述“含氟醚化合物和 / 或其水解缩合物”在本说明书中是指选自含氟醚化合物和含氟醚化合物的水解缩合物的至少一种。

[0034] 优选所述含氟醚化合物为下式(A)所表示的化合物(A),

[0035] $R^{F1}O(CF_2CF_2O)_aCF_2-(Q)_b(-(CH_2)_d-SiL_pR_{3-p})_c \cdots(A)$

[0036] R^{F1} 、a、b、Q、c、d、L、R 和 p 具有和前述相同的含义。

[0037] 优选所述二氧化硅前体为烷氧基硅烷的水解缩合物。

[0038] 优选在本发明的附有低反射膜的玻璃板的制造方法中的涂布液的调制工序中,在烷氧基硅烷水解后加入化合物(A),接着加入中空微粒的分散液而制得涂布液。

[0039] 优选所述中空微粒为中空二氧化硅微粒。

[0040] 本发明还提供了显示装置,包括框体、显示部件、和配置于所述显示部件的显示面的附有低反射膜的玻璃板,所述附有低反射膜的玻璃板是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板,波长 300 ~ 1200nm 范围内的所述低反射膜的最低反射率在 1.7% 以下,所述低反射膜表面的水接触角在 97° 以上,所述低反射膜表面的油酸接触角在 50° 以上,所述低反射膜表面的油酸滚落角在 25° 以下。

[0041] 此外,本发明还提供了用于显示装置的附有低反射膜的玻璃板,所述附有低反射膜的玻璃板是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板,波长 300 ~ 1200nm 范围内的所述低反射膜的最低反射率在 1.7% 以下,所述低反射膜表面的水接触角在 97° 以上,所述低反射膜表面的油酸接触角在 50° 以上,所述低反射膜表面的油酸滚落角在 25° 以下。

[0042] 也就是说,本发明的显示装置的特征在于,包括框体、显示部件、和配置于所述显示部件的显示面的所述附有低反射膜的玻璃板。

[0043] 本发明还提供了用于显示装置的所述附有低反射膜的玻璃板。

[0044] 所述显示装置的附有低反射膜的玻璃板和用于显示的附有低反射膜的玻璃板中,所述低反射膜都形成于显示装置的外侧、即观看者侧或操作者侧的最外面。

[0045] 发明效果

[0046] 本发明的附有低反射膜的玻璃板在玻璃板的表面具有反射率足够低、且油脂污渍除去性良好的单层低反射膜。

[0047] 通过本发明的附有低反射膜的玻璃板的制造方法,能够制造在玻璃板的表面具有反射率足够低、且油脂污渍除去性良好的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板。

[0048] 本发明的显示装置是具备具有反射率足够低、且油脂污渍除去性良好的单层低反射膜的玻璃板作为覆盖玻璃的显示装置。

[0049] 附图的简单说明

[0050] 图 1 是显示本发明的附有低反射膜的玻璃板和用于显示装置的附有低反射膜的玻璃板的一例的剖视图。

[0051] 图 2 是例 37 (实施例)的附有低反射膜的玻璃板的剖面的扫描型电子显微镜照片。

[0052] 图 3 是显示本发明的显示装置的一例的剖视图。

具体实施方式

[0053] 图 1 是显示本发明的附有低反射膜的玻璃板和本发明的用于显示装置的附有低反射膜的玻璃板(以下简称为附有低反射膜的玻璃板)的一例的剖视图。附有低反射膜的玻璃板 10 具有玻璃板 12 和形成于玻璃板 12 表面的低反射膜 14。

[0054] 图 3 是显示本发明的显示装置 100 的一例的剖视图。显示装置 100 包括用于显示装置的附有低反射膜的玻璃板 10 (以下简称为附有低反射膜的玻璃板 10)、显示部件 20 和框体 30。附有低反射膜的玻璃板 10 具有玻璃板 12 和形成于玻璃板 12 表面的低反射膜 14。

低反射膜 14 形成于玻璃板的与显示部件相对的面的反侧的面上。

[0055] 图 1、3 中,附有低反射膜的玻璃板 10 的低反射膜 14 的上面侧成为显示装置的外侧、即观看者侧或操作者侧。

[0056] 本发明的显示装置包括手机或携带信息终端等的小型显示器、各种电视机等的大型显示器、或者触摸屏等的各种显示装置。特别是,手机、携带信息终端或触摸屏等由于显示装置的显示面直接被人手所接触的机会频繁,因而作为指纹除去性优异的具有附有低反射膜的玻璃板的本发明显示装置的优选具体例被例举。

[0057] 作为显示部件,可例举液晶显示部件、等离子体显示部件或有机 EL 显示部件等。

[0058] 框体是收纳显示部件 20 和附有低反射膜的玻璃板 10 的箱状部件,材质可例举树脂或金属等。

[0059] (玻璃板)

[0060] 玻璃板 12 可例举例如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃或无碱玻璃等。此外,也可以是通过浮法等成形的平滑的玻璃板,或表面具有凹凸的压花玻璃。另外,玻璃板 12 的折射率从与低反射膜之间的折射率的关系考虑,优选为 1.45 ~ 1.60。

[0061] 玻璃板 12 的表面可预先形成碱金属阻挡层、底涂层等的低反射膜 14 以外的层。

[0062] (低反射膜)

[0063] 低反射膜 14 是例如通过一次涂布后述的低反射膜形成用涂布液而形成的、包含基质和中空微粒的单层膜。但是,低反射膜 14 通过多次反复涂布低反射膜形成用涂布液而成膜也无妨,该膜可看作发挥作为低反射膜的功能的单层结构或实质上单层的结构即可。

[0064] 作为基质,从折射率较低、可得到低反射率、化学上稳定性优异、与玻璃板 12 的密合性优异的角度考虑,优选以二氧化硅为主成分、再含有少量的具有来自含氟醚化合物的结构的成分。基质中除了具有来自含氟醚化合物的结构的成分以外,优选实质上由二氧化硅构成。所谓以二氧化硅为主成分是指二氧化硅的比例在基质(100 质量%)中占 90 质量%以上,实质上由二氧化硅构成是指除了来自后述的化合物(A)的结构和不可避免的杂质以外仅由二氧化硅构成。

[0065] 此外,从油脂污渍除去性优异的角度考虑,基质优选具有来自后述的含氟醚化合物的结构,所述的含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且前述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基。

[0066] 作为基质,可例举选自下述的基质前体(a)、(b)和(c)的至少一种基质前体的烧成物等,从油脂污渍除去性优异的角度考虑,优选是基质前体(a)的烧成物。

[0067] (a) 包含后述的二氧化硅前体、和后述的含氟醚化合物的基质前体。

[0068] (b) 包含后述的二氧化硅前体、后述的含氟醚化合物、和含氟醚化合物之间的水解缩合物的基质前体。

[0069] (c) 包含后述的二氧化硅前体、后述的含氟醚化合物之间的水解缩合物、和二氧化硅前体(烷氧基硅烷)与含氟醚化合物之间的水解缩合物的基质前体。

[0070] 作为中空微粒的外壳材料,可例举 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 CeO_2 、含 Sb 的 SnO_x (ATO)、含 Sn 的 In_2O_3 (ITO)、 RuO_2 等。可单独使用其中的一种,也可并用两种以上。

[0071] 此外,作为中空微粒的形状,可例举球状、椭圆状、针状、板状、棒状、圆锥状、圆柱

状、立方体状、长方体状、金刚石状、星状、不规则形状等。

[0072] 另外,中空微粒可以各微粒独立的状态存在,也可以各微粒连结成链状,或各微粒凝集。

[0073] 作为中空微粒,从低反射膜 14 的折射率低、可得到低反射率、化学上稳定性优异、与玻璃板 12 的密合性优异的角度考虑,优选是中空二氧化硅微粒。

[0074] 中空二氧化硅微粒的平均一次粒径优选为 5 ~ 150nm、更优选为 50 ~ 100nm。如果中空二氧化硅微粒的平均一次粒径在 5nm 以上,则低反射膜 14 的反射率变得足够低。如果中空二氧化硅微粒的平均一次粒径在 150nm 以下,则低反射膜 14 的雾度值可降低。

[0075] 平均一次粒径通过从电子显微镜照片随机选出 100 个微粒、测定各微粒的粒径、取 100 个微粒的粒径的平均值而求出。

[0076] 波长 300 ~ 1200nm 范围内的低反射膜 14 的最低反射率在 1.7% 以下、优选 0.2 ~ 1.7%、更优选 0.8 ~ 1.1%、进一步优选 0.9 ~ 1.0%。如果低反射膜 14 的最低反射率在 1.7% 以下,则附有低反射膜的玻璃板 10 充分满足各种显示器、汽车用窗玻璃或触摸屏等所需的低反射率。如果低反射膜 14 的最低反射率大于 1.7%,则存在低反射特性不足的情况。

[0077] 低反射膜 14 表面的水接触角在 97° 以上、优选 95° ~ 121°、更优选 97° ~ 109°、进一步优选 97° ~ 99°。

[0078] 低反射膜 14 表面的油酸接触角在 50° 以上、优选 50° ~ 90°、更优选 52° ~ 87°、特别优选 55° ~ 85°。

[0079] 低反射膜 14 表面的油酸滚落角在 25° 以下、优选 5° ~ 25°、更优选 5° ~ 20°、进一步优选 6° ~ 10°。

[0080] 如果低反射膜 14 表面的水接触角、油酸接触角和油酸滚落角同时满足前述范围,则低反射膜 14 表面的油脂污渍除去性变得良好。

[0081] 由 X 射线光电子能谱法测定的所述低反射膜 14 表面的氟元素的比例优选为 3 ~ 20 原子%、更优选为 5 ~ 18 原子%、进一步优选为 5 ~ 16 原子%。低反射膜 14 表面的氟元素的比例表示来自后述的化合物(A)等含氟化合物的结构以何种程度存在于低反射膜 14 的表面及其附近。如果低反射膜 14 表面的氟元素的比例在 3 原子%以上,则油脂污渍除去性进一步提高。如果低反射膜 14 表面的氟元素的比例在 20 原子%以下,则因在不影响膜的光学设计的情况下维持低反射性而优选。另外,X 射线光电子能谱法由于是观察因 X 射线的照射而从试样表面脱逸的光电子的方法,因此分析结果是能够观察的光电子的脱逸深度、更具体是自低反射膜的空气侧的最外层表面至约几 nm ~ 几十 nm 深度的最外层表面的分析情报。

[0082] 由扫描型探针显微镜装置测定的低反射膜 14 表面的算术平均粗糙度(Ra)优选为 3.0 ~ 5.0nm、更优选为 3.0 ~ 4.5nm、进一步优选为 3.0 ~ 4.0nm。如果低反射膜 14 表面的算术平均粗糙度(Ra)在 3.0nm 以上,则显示出形成非常细微的凹凸,斥水斥油性容易提高。如果低反射膜 14 表面的算术平均粗糙度(Ra)在 5.0nm 以下,则油脂污渍除去性进一步提高。

[0083] 低反射膜 14 的折射率优选为 1.20 ~ 1.46、更优选为 1.20 ~ 1.40、进一步优选为 1.20 ~ 1.35。如果低反射膜 14 的折射率在 1.20 以上,则低反射膜 14 的孔隙率不会变得

过高,耐久性上升。如果低反射膜 14 的折射率在 1.46 以下,则低反射膜 14 的反射率充分降低。

[0084] 低反射膜 14 的折射率 n 由形成于玻璃板 12 表面的单层低反射膜 14 通过分光光度计测定的波长 30 ~ 1200nm 范围内的最低反射率(即所谓的底部反射率(ボトム反射率)) R_{\min} 和玻璃板 12 的折射率 n_s 经由下式(1)算出。

[0085] $R_{\min} = (n - n_s)^2 / (n + n_s)^2 \cdot \dots (1)$ 。

[0086] 低反射膜 14 的厚度优选为 80 ~ 100nm、更优选为 85 ~ 95nm。如果低反射膜 14 的厚度在 80nm 以上,则呈现出低反射膜 14 的耐久性。如果低反射膜 14 的厚度在 100nm 以下,则虽根据所用的膜的折射率而变化,但因呈现出作为单层膜的低反射性而优选。

[0087] 低反射膜 14 的厚度通过用扫描型电子显微镜观察低反射膜 14 的剖面而得到的图像来测定。

[0088] (附有低反射膜的玻璃板的制造方法)

[0089] 本发明的附有低反射膜的玻璃板 10 可通过例如将用于形成低反射膜 14 的涂布液涂布于玻璃板 12 的表面、根据所需进行预热、最后经烧成而制造。

[0090] 涂布液包含基质前体、中空微粒和溶剂。

[0091] 涂布液可包含用于提高平整性的表面活性剂或用于提高低反射膜 14 的耐久性的金属化合物等。

[0092] 基质前体包含二氧化硅前体和含氟醚化合物和 / 或其水解缩合物,所述含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且所述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基。

[0093] 所述含氟醚化合物的水解缩合物可以是含氟醚化合物之间的水解缩合物,也可以是作为二氧化硅前体的烷氧基硅烷与含氟醚化合物之间的水解缩合物。

[0094] 作为基质前体,具体可例举选自下述的基质前体(a)、(b)和(c)的至少一种基质前体,从低反射膜 14 的油脂污渍除去性优异的角度考虑,更优选是基质前体(a)。

[0095] (a) 包含二氧化硅前体、和含氟醚化合物的基质前体。

[0096] (b) 包含二氧化硅前体、含氟醚化合物、和化合物(A)的水解缩合物的基质前体。

[0097] (c) 包含二氧化硅前体、含氟醚化合物之间的水解缩合物、和二氧化硅前体(烷氧基硅烷)与含氟醚化合物之间的水解缩合物的基质前体。

[0098] 作为二氧化硅前体,可例举烷氧基硅烷、烷氧基硅烷的水解缩合物(溶胶凝胶二氧化硅)或硅氮烷等,从低反射膜 14 的各特性的角度考虑,优选是烷氧基硅烷的水解缩合物。

[0099] 作为烷氧基硅烷,可例举四烷氧基硅烷(四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷或四丁氧基硅烷等)、具有全氟多醚基的烷氧基硅烷(全氟多醚三乙氧基硅烷等)、具有全氟烷基的烷氧基硅烷(全氟乙基三乙氧基硅烷等)、具有乙烯基的烷氧基硅烷(乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷等)、具有环氧基的烷氧基硅烷(2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷或 3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等)、或具有丙烯酰氧基的烷氧基硅烷(3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)。

[0100] 烷氧基硅烷的水解在四烷氧基硅烷的场合下,通过使用烷氧基硅烷的 4 倍摩尔以上的水和作为催化剂的酸或碱来进行。作为酸,可例举无机酸(例如硝酸、硫酸或盐酸等)或有机酸(例如甲酸、草酸、一氯乙酸、二氯乙酸或三氯乙酸等)。作为碱,可例举氨、氢氧化钠

或氢氧化钾等。作为催化剂,从烷氧基硅烷的水解缩合物的长期保存性的角度考虑,优选是酸。作为烷氧基硅烷的水解中所用的催化剂,优选是不妨碍中空微粒的分散的催化剂。

[0101] 含氟醚化合物可以在主链的一方末端具有水解性硅烷基,也可以在主链的两方末端都具有水解性硅烷基。从充分赋予低反射层以耐磨擦性的角度考虑,优选仅在主链的一方末端具有水解性硅烷基。

[0102] 所谓低反射层,是指形成于膜的最外层表面的层、即指纹或污渍直接接触的膜的最外层表面部分。

[0103] 含氟醚化合物可以是单一化合物,也可以是聚(氧全氟亚烷基)链、末端基或连结基等不同的 2 种以上的混合物。

[0104] 含氟醚化合物的数均分子量优选为 500 ~ 10000、更优选为 800 ~ 8000。如果数均分子量在前述范围内,则耐磨擦性优异。从与构成基质前体的其它成分之间的相容性的角度考虑,前述化合物的数均分子量特别优选为 800 ~ 2000。

[0105] 通常认为,含氟醚化合物的数均分子量越小,与基材之间的化学键变得越牢固。其理由认为是对应每单位分子量存在的水解性硅烷基的数目变多的缘故。但是本发明人等确认,如果数均分子量小于前述范围的下限值,则耐磨擦性容易下降。此外,如果数均分子量超过上述范围的上限值,则耐磨擦性下降。其理由认为是由于对应每单位分子量存在的水解性硅烷基的数目减少而导致影响增大的缘故。

[0106] 含氟醚化合物具有聚(氧全氟亚烷基)链,因此氟原子的含量多。所以,含氟醚化合物可形成初期的斥水斥油性高、耐磨擦性或指纹污渍除去性优异的低反射层。

[0107] 含氟醚化合物中的水解性硅烷基($(-SiL_mR_{3-m})$)经水解反应而形成硅烷醇基($Si-OH$),前述硅烷醇基经分子间反应而形成 $Si-O-Si$ 键、或者前述硅烷醇基与基材表面的羟基(基材 $-OH$)经脱水缩合反应而形成化学键(基材 $-O-Si$)。也就是说,本发明中的低反射层以本化合物的一部分或全部水解性硅烷基经水解反应的状态包含本化合物。

[0108] 作为含氟醚化合物,例如可例举化合物(A)。

[0109] 化合物(A)为下式(A)所表示的化合物。

[0110] $R^{F1}O(CF_2CF_2O)_aCF_2-(Q)_b(-(CH_2)_d-SiL_pR_{3-p})_c \cdots(A)$

[0111] R^{F1} 为碳数 1 ~ 20 的一价全氟饱和烃基或碳原子-碳原子间插入有醚性氧原子的碳数 2 ~ 20 的一价全氟饱和烃基,且为不含 $-OCF_2O-$ 结构的基团。

[0112] a 为 1 ~ 200 的整数、优选为 2 ~ 100 的整数、更优选为 3 ~ 50 的整数、进一步优选为 5 ~ 25 的整数。

[0113] b 为 0 或 1、优选为 1。

[0114] Q 在 b 为 0 时不存在,在 b 为 1 时为二价或三价连结基。

[0115] c 在 Q 不存在或 Q 为二价连结基时为 1,在 Q 为三价连结基时为 2。

[0116] d 为 2 ~ 6 的整数。

[0117] R 为氢原子或一价烃基。

[0118] L 为水解性基团。所谓水解性基团,是可经 $Si-L$ 基的水解而形成 $Si-OH$ 基的基团。

[0119] 作为 L,可例举烷氧基、酰氧基、酮肟基、烯氧基、氨基、氨氧基、酰胺基、异氰酸酯基

或卤原子等,从化合物(A)的稳定性和水解的容易性的角度考虑,优选是烷氧基、异氰酸酯基和卤原子(特别是氯原子)。作为烷氧基,优选是碳数1~3的烷氧基,更优选是甲氧基或乙氧基。含氟化合物中L存在2个以上时,L可以是相同的基团也可以是不同的基团,为相同的基团从容易获得的角度来看是优选的。

[0120] p为1~3的整数。如果p在1以上,则能够通过Si-OH基之间的缩合而使来自化合物(A)的结构牢固地结合于基质。p优选为2或3、特别优选为3。

[0121] 作为化合物(A),从油脂污渍除去性和化合物(A)的合成容易性的角度考虑,优选是下述的化合物(A-1)或化合物(A-2)。

[0122] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{a_1}\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdots (\text{A}-1)$ 。

[0123] $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{a_2}\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \cdots (\text{A}-2)$ 。

[0124] 其中, a1和a2为5~25的整数。

[0125] 化合物(A)不存在-O-CF₂-O-结构,因此即使在酸催化剂的存在下、且在高温条件下,也能形成劣化耐性优异的低反射膜14。

[0126] 此外,化合物(A)的(CF₂CF₂O)_a结构是不存在使分子运动性降低的CF₃基的亚烷基氧结构。因此,化合物(A)本身的分子运动性提高,由包含化合物(A)的基质前体形成的低反射膜14成为油脂污渍除去性优异的膜。

[0127] 涂布液中的中空微粒与二氧化硅前体(SiO₂换算)的质量比(中空微粒/SiO₂)优选为6/4~4/6。如果中空微粒的比例小于6/4,则低反射膜14表面的算术平均粗糙度(Ra)变小,低反射膜14的油脂污渍除去性上升。如果中空微粒的比例大于4/6,则低反射膜14的折射率变低,低反射膜14的反射率充分降低。

[0128] 涂布液中含氟醚化合物的比例相对于中空微粒与二氧化硅前体(SiO₂换算)的总量(100质量%)优选为0.8~3.0质量%、更优选为1.0~1.8质量%。如果含氟醚化合物的比例在0.8质量%以上,则油脂污渍除去性进一步上升。如果含氟醚化合物的比例在2.0质量%以下,则不会发生因含氟醚化合物集中存在于膜表面的局部而引起雾度上升等情况,因而优选。

[0129] 作为溶剂,可例举基质前体的溶液的溶剂、中空微粒的分散液的分散介质等。

[0130] 作为烷氧基硅烷的水解缩合物的溶液的溶剂,优选是水和醇类(例如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或双丙酮醇等)的混合溶剂。

[0131] 作为含氟醚化合物的溶液的溶剂,优选是有机溶剂。有机溶剂可以是氟系有机溶剂,也可以是非氟系有机溶剂,还可以是包含这两者的溶剂。作为前述溶剂,可例举甲醇或乙醇等。

[0132] 作为中空微粒的分散液的分散介质,可例举水、醇类、酮类、醚类、溶纤剂类、酯类、二醇醚类、含氮化合物或含硫化合物等。

[0133] 作为涂布液的调制方法,可例举下述方法(α)至(γ)的方法,在将涂布液涂布于玻璃板12表面时含氟醚化合物浮上涂膜的表面,烧成后来自含氟醚化合物的结构集中存在于低反射膜14的表面,从发挥出优异的油脂污渍除去性的角度考虑,优选是方法(β)。此外,从抑制中空微粒的凝集的角度考虑,中空微粒的分散液优选在将基质前体的溶液稀

释之后加入。

[0134] (α) 在溶液中的烷氧基硅烷和含氟醚化合物水解后根据所需用溶剂进行稀释、接着加入中空微粒的分散液的方法。

[0135] (β) 在溶液中的烷氧基硅烷水解后(优选自水解开始起经过 2 小时以上的时间后)加入含氟醚化合物的溶液、根据所需用溶剂进行稀释、接着加入中空微粒的分散液的方法。

[0136] (γ) 在溶液中的烷氧基硅烷水解后用溶剂进行稀释、接着加入含氟醚化合物的溶液、再加入中空微粒的分散液的方法。

[0137] 作为涂布方法,可例举公知的湿式涂布法(例如旋涂法、喷涂法、浸涂法、模涂法、幕涂法、丝网印刷涂布法、喷墨法、流涂法、凹版印刷涂布法、棒涂法、胶版印刷涂布法、狭缝涂布法或辊涂法等)等。

[0138] 涂布温度优选为室温~200°C、更优选为室温~150°C。

[0139] 烧成温度优选在 30°C 以上、更优选为 100~180°C,可根据玻璃板、微粒或基质的材料来适当决定。

[0140] 烧成时间优选在 3 分钟以上、更优选为 10 分钟~60 分钟,可根据玻璃板、微粒或基质的材料来适当决定。

[0141] 本发明的附有低反射膜的玻璃板是玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板,优选前述基质具有来自前述含氟醚化合物的结构、且前述中空微粒为前述中空二氧化硅微粒,更优选前述含氟醚化合物为下式(A)所表示的化合物(A)。

[0142] 本发明的附有低反射膜的玻璃板通过将包含基质前体、中空微粒和溶剂的涂布液涂布于玻璃板的表面来制造。

[0143] 也就是说,本发明的附有低反射膜的玻璃板在表面上具有低反射膜,前述低反射膜包含基质前体和中空微粒。前述低反射膜优选由包含基质前体、中空二氧化硅微粒和溶剂的涂布液形成,其中基质前体包含二氧化硅前体和含氟醚化合物和/或其水解缩合物,所述的涂布液更优选包含基质前体、中空二氧化硅微粒和溶剂,其中基质前体包含四烷氧基硅烷与下式(A)所表示的化合物(A)之间的水解缩合物,进一步优选包含包含基质前体、中空二氧化硅微粒和溶剂,其中基质前体包含四乙氧基硅烷与下式(A)所表示的化合物(A)之间的水解缩合物。

[0144] $R^{F1}O(CF_2CF_2O)_aCF_2-(Q)_b-(CH_2)_d-SiL_pR_{3-p}$
 $c \cdots (A)$ 。

[0145] R^{F1} 、 a 、 b 、 Q 、 c 、 d 、 L 、 R 和 p 具有和前述相同的含义。

[0146] (作用效果)

[0147] 以上说明的本发明的附有低反射膜的玻璃板是在玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板,波长 300~1200nm 范围内的前述低反射膜的最低反射率在 1.7% 以下,前述低反射膜表面的水接触角在 97° 以上,前述低反射膜表面的油酸接触角在 50° 以上,前述低反射膜表面的油酸滚落角在 25° 以下,因此,低反射膜的反射率足够低、且油脂污渍除去性良好。

[0148] 以上说明的本发明的附有低反射膜的玻璃板的制造方法具备将包含基质前体、中空微粒和溶剂的涂布液涂布于玻璃板的表面、进行烧成的工序,所述基质前体包含二氧化

硅前体和含氟醚化合物和 / 或其水解缩合物,所述含氟醚化合物在主链上具有聚(氧全氟亚烷基)链、且所述主链的至少一方末端具有水解性硅烷基,涂布液中的中空微粒与二氧化硅前体(SiO_2 换算)的质量比(中空微粒/ SiO_2)为 $6/4 \sim 4/6$,涂布液中含氟醚化合物的比例相对于中空微粒与二氧化硅前体(SiO_2 换算)的总量(100 质量%)为 $0.8 \sim 3.0$ 质量%,因此可制造玻璃板的表面具有低反射膜的反射率足够低、且油脂污渍除去性良好的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板。

[0149] 以上说明的本发明的显示装置包括玻璃板的表面具有包含基质和中空微粒的单层低反射膜的附有低反射膜的玻璃板。而且,前述附有低反射膜的玻璃板中,波长 $300 \sim 1200\text{nm}$ 范围内的前述低反射膜的最低反射率在 1.7% 以下,前述低反射膜表面的水接触角在 97° 以上,前述低反射膜表面的油酸接触角在 50° 以上,前述低反射膜表面的油酸滚落角在 25° 以下,因此,低反射膜的反射率足够低、且油脂污渍除去性良好。

[0150] 实施例

[0151] 以下通过实施例对本发明进行更详细地说明。

[0152] 例 15 ~ 18、21 ~ 23、26 ~ 28、31 ~ 34、37 ~ 42、45 ~ 50、53 ~ 58 和 61 ~ 66 为实施例,例 1 ~ 14、19、20、24、25、29、30、35、36、43、44、51、52、59 和 60 为比较例。

[0153] (视感反射率)

[0154] 低反射膜的反射率使用分光光度计(日立制作所制、型号:U-4100)来测定。视感反射率是波长 $380 \sim 780\text{nm}$ 的反射率乘以加权函数后经平均化而得的反射率。

[0155] (最低反射率)

[0156] 使用分光光度计(日立制作所制、型号:U-4100)测定波长 $300 \sim 1200\text{nm}$ 范围内的反射率,求出反射率的最小值(最低反射率)。

[0157] (雾度)

[0158] 附有低反射膜的玻璃板的雾度使用雾度测定装置(毕克-加特纳公司(BYK-Gardner 社)制、Haze-guard Plus)来测定。

[0159] (水接触角)

[0160] 在低反射膜的表面上放置三处约 $48 \mu\text{L}$ 的蒸馏水,使用接触角计(协和界面科学株式会社(协和界面科学社)制、FAMAS)测定各自的水接触角,求出 3 个值的平均值。

[0161] (油酸接触角)

[0162] 在低反射膜的表面上放置三处约 $48 \mu\text{L}$ 的油酸,使用接触角计(协和界面科学株式会社(协和界面科学社)制、FACE SLIDING ANGLE METER)测定各自的油酸接触角,求出 3 个值的平均值。

[0163] (油酸滚落角)

[0164] 将附有低反射膜的玻璃板保持水平,在低反射膜的表面上滴下 $48 \mu\text{L}$ 的油酸后,缓慢倾斜附有低反射膜的玻璃板,测定油酸开始滚落时的附有低反射膜的玻璃板与水平面的角度(滚落角)。作为测定结果,“无法测定”表示油酸在基板上展开,即使倾斜附有低反射膜的玻璃板也无法观测到油酸的移动等的状态。

[0165] (氟元素的比例)

[0166] 对于例 11、23 和 35 的 3 块附有低反射膜的玻璃板,使用 X 射线光电子能谱装置(阿尔瓦克法株式会社(アルバック・ファイ社)制、Quantera SXM)求出低反射膜表面的氟元

素的比例。从三点的测定结果制作低反射膜表面的氟元素的比例相对于涂布液中的化合物(A)的比例的校正曲线。对于除例 11、23 和 35 以外的其它例子的附有低反射膜的玻璃板,使用校正曲线自涂布液中的化合物(A)的比例求出低反射膜表面的氟元素的比例。

[0167] (算术平均粗糙度)

[0168] 低反射膜表面的算术平均粗糙度(Ra)使用扫描型探针显微镜装置(SII 纳米技术株式会社(S I I ナノテクノロジー社)制、SPA400DFM)来测定。

[0169] (折射率)

[0170] 低反射膜的折射率 n 由对单层低反射膜用分光光度计测定的波长 300 ~ 1200nm 范围内的最低反射率 R_{min} 和玻璃板的折射率 n_s 通过下式(1)算出。

[0171] $R_{min} = (n - n_s)^2 / (n + n_s)^2 \cdot \cdot \cdot (1)$ 。

[0172] (油脂污渍附着性)

[0173] 使用油性记号笔(斑马公司(ゼブラ社)制、马克(注册商标))在低反射膜的表面上描画直线,按照以下标准进行评价。

[0174] A:线全部成为水滴状,完全无法清晰书写的状态。

[0175] B:线的一部分成为水滴状,作为线可被辨认的状态。

[0176] C:能够画成线,可明确地辨认为线。

[0177] (油脂污渍除去性)

[0178] 在评价了油脂污渍附着性之后,用擦拭(kimwipe)纸擦拭低反射膜表面的油性墨水,按照以下标准进行评价。

[0179] A:仅擦三次即完全擦除油性墨水。

[0180] B:擦拭 10 次时基本擦除,但略微残留油性墨迹。

[0181] C:擦拭 30 次时油性墨水颜色稍变浅,但基本无法擦除。

[0182] D:擦拭 100 次时油性墨水颜色稍变浅,但基本无法擦除。

[0183] E:即使擦拭 100 次,油性墨水颜色也完全无变化。

[0184] (玻璃板)

[0185] 作为玻璃板,准备钠钙玻璃(旭硝子株式会社(旭硝子社)制、尺寸:100mm×100mm、厚度 3.2mm、折射率:1.52、可见光透射率:90.4%)。

[0186] (化合物(A))

[0187] 作为化合物(A),准备化合物(A-1)。

[0188] 化合物(A-1)采用国际公开第 2009/008380 号的实施例 1 和 2 所记载的方法来制造。

[0189] (烷氧基硅烷)

[0190] 作为烷氧基硅烷,准备四乙氧基硅烷(以下称为 TEOS)的溶液(纯正化学株式会社(纯正化学社)制、SiO₂ 换算固体成分浓度:5 质量%、异丙醇:30 质量%、2-丁醇:25 质量%、乙醇:8 质量%、双丙酮醇:15 质量%、甲醇:17 质量%)。

[0191] (中空微粒)

[0192] 作为中空微粒,准备以下材料。

[0193] 中空二氧化硅微粒(C-1)的分散液:旭硝子株式会社制、中空粒子溶胶、SiO₂ 换算固体成分浓度:20 质量%、平均一次粒径:10nm、水:40 质量%、醇:40 质量%。

[0194] 中空二氧化硅微粒(C-2)的分散液:日挥触媒化成株式会社(日揮触媒化成社)制、中空粒子溶胶、SiO₂ 换算固体成分浓度:20 质量%、平均一次粒径:20nm、醇:80 质量%。

[0195] 例 1

[0196] 在 10g 的 TEOS 溶液中,加入 0.02g 的 8mol/L 硝酸水溶液,搅拌 2 小时,得到 TEOS 的水解缩合物的溶液。

[0197] 在 TEOS 的水解缩合物的溶液中,加入 0.005g 的化合物(A-1)的溶液,搅拌 15 分钟后,加入 12g 的混合溶剂(异丙醇:30 质量%、2-丁醇:25 质量%、乙醇:8 质量%、双丙酮醇:15 质量%、甲醇:17 质量%),搅拌 120 分钟,得到基质前体的溶液。

[0198] 在基质前体的溶液中,加入 6g 的中空二氧化硅微粒(C-1)的分散液,搅拌 15 分钟,得到涂布液。涂布液的组成示于表 1。

[0199] 将涂布液旋涂(180rpm、60 分钟)于玻璃板的表面之后,在 150°C 下烧成 30 分钟,得到附有低反射膜的玻璃板。附有低反射膜的玻璃板的评价结果示于表 2。

[0200] 例 2

[0201] 除了将旋涂的转速由 180rpm 变更为 250rpm 以外,和例 1 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。涂布液的组成示于表 1,附有低反射膜的玻璃板的评价结果示于表 1。

[0202] 例 3 ~ 12

[0203] 除了将涂布液的组成变更为表 1 所示的组成以外,和例 1 及例 2 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低反射膜的玻璃板。其结果示于表 2。表 1

[0204]

例	涂布液组成							化合物(A-1) / (中空微粒 + TEOS (SiO ₂ 换算)) [质量%]
	中空二氧化硅微粒		化合物 (A-1) [ppm]	中空微粒 / TEOS (SiO ₂ 换算)	TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]		旋涂转速 [rpm]	
	种类	[ppm]			种类	[ppm]		
1	180	6300	0	7/3	2700	C-1	0	0
2	250							
3	180	5400	0	6/4	3600	C-1	0	
4	250							
5	180	4500	0	5/5	4500	C-2	0	
6	250							
7	180	6300	0	7/3	2700	C-2	0	
8	250							
9	180	5400	0	6/4	3600	C-2	0	
10	250							
11	180	4500	0	5/5	4500	C-2	0	
12	250							

[0205] 表 2

[0206]

例	评价结果												
	氟元素 [原子%]	算术平均 粗糙度Ra [nm]	折射率	水接触角 [°]	油酸接触角 [°]	油酸 滚落角 [°]	雾度 [%]	视觉 反射率 [%]	最低反射率		油脂污渍 附着性	油脂污渍 除去性	
									[%]	波长 [nm]			
1	0	3.98	1.39	51.6	11.0	无法测定	0.1	0.59	0.35	625	C	E	
2	0	3.87	1.37	39.4	11.7	无法测定	0.1	0.38	0.29	580	C	E	
3	0	4.23	1.41	67.3	9.3	无法测定	0.1	0.94	0.67	465	C	E	
4	0	3.78	1.41	53.6	9.3	无法测定	0.2	1.64	0.87	385	C	E	
5	0	3.66	1.43	72.8	18.7	无法测定	0.1	1.95	1.15	380	C	E	
6	0	3.45	1.42	64.0	14.3	无法测定	0.2	2.26	1.23	380	C	E	
7	0	3.87	1.38	48.7	10.0	无法测定	0.2	1.21	0.06	755	C	E	
8	0	3.62	1.37	49.2	10.7	无法测定	0.2	0.54	0.08	670	C	E	
9	0	3.38	1.40	47.4	9.0	无法测定	0.1	0.46	0.31	495	C	E	
10	0	3.67	1.41	53.6	9.7	无法测定	0.1	1.07	0.36	400	C	E	
11	0	3.98	1.43	62.2	8.7	无法测定	0.1	1.13	0.44	400	C	E	
12	0	4.22	1.43	60.2	9.0	无法测定	0.1	1.71	0.57	380	C	E	

[0207] 例 13 ~ 23

[0208] 除了将化合物(A-1)的比例变更为表3所示的比例以外,和例1~12同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低反射膜的玻璃板。其结果示于表4。

[0209] 表3

[0210]

例	旋涂转速 [rpm]	涂布液组成						中空微粒 TEOS (SiO ₂ 换算) [质量%]
		TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]	中空二氧化硅微粒		化合物 (A-1) [ppm]	中空微粒 TEOS (SiO ₂ 换算)	化合物 (A-1) (中空微粒 + TEOS(SiO ₂ 换算)) [质量%]	
			种类	[ppm]				
13	180	2700	C-1	6300	227	7/3	2.52	
14	250							
15	180	3600	C-1	5400	194	6/4	2.16	
16	250							
17	180	4500	C-2	4500	162	5/5	1.80	
18	250							
19	180	2700	C-2	6300	227	7/3	2.52	
20	250							
21	250	3600	C-2	5400	194	6/4	2.16	
22	180							
23	250	4500		4500	162	5/5	1.80	

[0211] 表 4

[0212]

例	评价结果											
	氟元素 [原子%]	算术平均 粗糙度Ra [nm]	折射率	水 接触角 [°]	油酸 接触角 [°]	油酸 滚落角 [°]	雾度 [%]	视感 反射率 [%]	最低反射率		油脂污渍 附着性	油脂污渍 除去性
									[%]	波长 [nm]		
13	10.2	3.92	1.37	88.4	13.7	无法测定	0.1	0.87	0.19	690	C	D
14	10.2	3.66	1.36	82.1	13.7	无法测定	0.1	0.38	0.26	590	C	D
15	8.7	3.53	1.38	112.9	65.0	17.5	0.1	0.93	0.58	450	A	A
16	8.7	3.45	1.39	100.9	52.3	16.9	0.1	1.43	0.72	395	A	A
17	7.3	3.65	1.42	105.0	63.7	9.2	0.1	1.81	0.86	380	A	A
18	7.3	3.55	1.41	97.6	57.7	8.7	0.1	2.31	1.22	380	A	A
19	10.2	3.80	1.39	91.8	14.0	无法测定	0.1	0.51	0.09	665	C	D
20	10.2	3.62	1.37	90.0	12.3	无法测定	0.1	0.15	0.1	555	C	E
21	8.7	3.56	1.41	103.4	56.0	19.2	0.1	1.10	0.33	395	B	B
22	6.9	3.98	1.43	109.3	65.3	15.7	0.1	1.22	0.43	390	A	A
23	6.9	3.42	1.42	103.0	60.0	14.7	0.1	1.78	0.58	380	A	A

[0213] 例 24 ~ 34

[0214] 除了将化合物(A-1)的比例变更为表 5 所示的比例以外,和例 1 ~ 12 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低反射膜的玻璃板。其结果示于表 6。

[0215] 表 5

[0216]

例	旋涂转速 [rpm]	涂布液组成						中空微粒 TEOS (SiO ₂ 换算) /	化合物 (A-1) /	中空微粒 + TEOS (SiO ₂ 换算) [质量%]
		TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]	中空二氧化硅微粒		化合物 (A-1) [ppm]	中空微粒 TEOS (SiO ₂ 换算)				
			种类	[ppm]						
24	180	2700	C-1	6300	315	7/3	/	3.50		
25	250									
26	180	3600	C-1	5400	270	6/4	/	3.00		
27	180									
28	250	4500	C-1	4500	225	5/5	/	2.50		
29	180									
30	250	2700	C-2	6300	315	7/3	/	3.50		
31	180									
32	250	3600	C-2	5400	270	6/4	/	3.00		
33	180									
34	250	4500	C-2	4500	225	5/5	/	2.50		

[0217] 表 6

[0218]

例	评价结果											
	氟元素 [原子%]	算术平均 粗糙度Ra [nm]	折射率	水 接触角 [°]	油酸 接触角 [°]	油酸 滚落角 [°]	雾度 [%]	视感 反射率 [%]	最低反射率		油脂污渍 附着性	油脂污渍 除去性
									[%]	波长 [nm]		
24	14.2	3.53	1.38	91.7	27.0	无法测定	0.1	0.72	0.25	665	C	D
25	14.2	3.45	1.37	84.6	15.3	无法测定	0.1	0.34	0.28	560	C	E
26	12.1	3.65	1.40	111.0	64.0	18.1	0.1	0.75	0.6	495	A	A
27	10.1	3.80	1.43	108.0	67.7	10.8	0.1	1.20	0.66	415	A	A
28	10.1	3.62	1.43	102.7	60.3	13.0	0.1	1.78	0.77	380	A	A
29	14.2	3.38	1.37	87.8	12.3	无法测定	0.1	0.95	0.08	715	C	C
30	14.2	3.66	1.36	82.2	12.7	无法测定	0.1	0.19	0.08	590	C	D
31	12.1	3.67	1.38	111.7	64.7	17.0	0.1	0.44	0.28	495	A	A
32	12.1	3.98	1.39	102.8	58.3	17.5	0.1	0.75	0.26	430	B	B
33	10.4	4.22	1.42	106.8	67.3	10.1	0.1	0.46	0.2	470	A	A
34	10.4	3.67	1.41	103.6	62.0	12.9	0.1	1.59	0.43	380	A	A

[0219] 例 35 ~ 42

[0220] 除了将涂布液的组成变更为表 7 所示的组成、将化合物(A-1)的添加时机变更为 TEOS 水解之前以外,和例 1 ~ 12 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低

反射膜的玻璃板。其结果示于表 8。

[0221] 例 43 ~ 50

[0222] 除了将化合物(A-1)的添加时机变更为 TEOS 水解 1 小时后以外,和例 35 ~ 42 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低反射膜的玻璃板。其结果示于表 8。

[0223] 表 7

[0224]

例	旋转转速 [rpm]	化合物 (A-1) 添加时机	涂布液组成				中空微粒 种类	TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]	中空二氧化硅微粒 [ppm]	化合物 (A-1) [ppm]	中空微粒/ TEOS (SiO ₂ 换算)	化合物 (A-1)/ (中空微粒 + TEOS (SiO ₂ 换算)) [质量%]			
			TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]		C-2	中空微粒/ TEOS (SiO ₂ 换算)							化合物 (A-1) [ppm]	中空微粒/ TEOS (SiO ₂ 换算)	化合物 (A-1)/ (中空微粒 + TEOS (SiO ₂ 换算)) [质量%]
			TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]	TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]											
35	180	TEOS 水解之前	2700	6300	C-2	7/3	138	6300	138	7/3	1.53				
36	250														
37	180		3600	5400		6/4	141	5400	141	6/4	1.57				
38	250														
39	180	TEOS 水解1小 时后	4500	4500	C-2	5/5	142	4500	142	5/5	1.58				
40	250														
41	180		5400	3600		4/6	143	3600	143	4/6	1.59				
42	250														
43	180	TEOS 水解1小 时后	2700	6300	C-2	7/3	138	6300	138	7/3	1.53				
44	250														
45	180		3600	5400		6/4	141	5400	141	6/4	1.57				
46	250														
47	180	TEOS 水解1小 时后	4500	4500	C-2	5/5	142	4500	142	5/5	1.58				
48	250														
49	180		5400	3600		4/6	143	3600	143	4/6	1.59				
50	250														

[0225] 表 8

[0226]

例	评价结果											
	氟元素 [原子%]	算术平均 粗糙度Ra [nm]	折射率	水 接触角 [°]	油酸 接触角 [°]	油酸 滚落角 [°]	雾度 [%]	视感 反射率 [%]	最低反射率		油脂污渍 附着性	油脂污渍 除去性
									[%]	波长 [nm]		
35	6.2	3.38	1.35	95.0	33.3	无法测定	0.1	0.31	0.25	605	C	C
36	6.2	3.66	1.34	101.3	48.7	无法测定	0.1	0.92	0.81	555	C	C
37	6.3	3.67	1.38	113.3	74.7	10.8	0.1	0.53	0.50	460	A	A
38	6.3	3.98	1.39	106.0	65.7	12.2	0.1	0.6	0.54	420	A	A
39	6.4	4.22	1.42	108.7	72.7	8.4	0.1	0.71	0.56	410	A	A
40	6.4	3.67	1.41	105.0	65.3	10.0	0.1	0.70	0.57	380	A	A
41	6.4	3.65	1.43	107.3	70.3	6.3	0.1	0.82	0.75	380	A	A
42	6.4	3.55	1.43	105.3	65.0	7.5	0.1	1.51	1.34	380	A	A
43	6.2	3.80	1.34	91.7	43.0	无法测定	0.1	0.43	0.23	620	C	C
44	6.2	3.38	1.34	103.7	44.0	无法测定	0.1	0.33	0.22	520	C	C
45	6.3	3.66	1.37	116.7	78.0	12.7	0.1	0.62	0.53	430	A	A
46	6.3	3.65	1.36	113.3	72.0	16.1	0.1	0.75	0.53	380	A	A
47	6.4	3.55	1.40	115.0	78.7	10.6	0.1	0.9	0.52	390	A	A
48	6.4	3.80	1.41	111.3	70.7	10.6	0.1	1.21	0.76	380	A	A
49	6.4	3.62	1.43	113.0	75.3	6.8	0.1	1.42	1.22	380	A	A
50	6.4	3.38	1.43	109.0	70.7	7.2	0.1	1.70	1.63	380	A	A

[0227] 例 51 ~ 58

[0228] 除了将化合物(A-1)的添加时机变更为 TEOS 水解 2 小时后以外,和例 35 ~ 42 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低反射膜的玻璃板。其结果示于表 10。

[0229] 例 59 ~ 66

[0230] 除了将化合物(A-1)的添加时机变更为 TEOS 水解 2 小时后且用溶剂稀释后以外,和例 35 ~ 42 同样地制得附有低反射膜的玻璃板。评价前述附有低反射膜的玻璃板。其结果示于表 10。

[0231] 表 9

[0232]

例	旋涂转速 [rpm]	化合物 (A-1) 添加时机	涂布液组成				中空二氧化硅微粒 种类	化合物 (A-1) [ppm]	中空微粒 / TEOS (SiO ₂ 换算)	化合物 (A-1) / (中空微粒 + TEOS (SiO ₂ 换算)) [质量 %]
			TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]	中空二氧化硅微粒		中空微粒 / TEOS (SiO ₂ 换算)				
				TEOS (SiO ₂ 换算) [ppm]	种类					
51	180	化合物 (A-1) 添加时机	2700	6300	C-2	138	7/3	1.53		
52	250			3600					6/4	1.57
53	180	TEOS 水解2小 时后	4500	4500	C-2	142	5/5	1.58		
54	250			3600					4/6	1.59
55	180			5400					7/3	1.53
56	250			2700					6/4	1.57
57	180	TEOS 水解2小 时后 + 溶剂稀释后	5400	3600	C-2	143	5/5	1.58		
58	250			2700					4/6	1.59
59	180			3600					7/3	1.53
60	250			2700					6/4	1.57
61	180			3600					5/5	1.58
62	250			4500					4/6	1.59
63	180	TEOS 水解2小 时后 + 溶剂稀释后	5400	3600	C-2	143	4/6	1.59		
64	250			2700					7/3	1.53
65	180			3600					6/4	1.57
66	250			4500					5/5	1.58

[0233] 表 10

[0234]

例	评价结果											
	氟元素 [原子%]	算术平均 粗糙度Ra [nm]	折射率	水 接触角 [°]	油酸 接触角 [°]	油酸 滚落角 [°]	雾度 [%]	视感 反射率 [%]	最低反射率		油脂污渍 附着性	油脂污渍 除去性
									[%]	波长 [nm]		
51	6.2	3.45	1.33	120.3	91.0	27.1	0.3	0.31	0.16	675	C	C
52	6.2	3.65	1.34	123.0	90.7	32.0	0.3	0.33	0.18	590	C	C
53	6.3	3.55	1.38	120.3	87.0	20.0	0.3	0.50	0.41	480	A	A
54	6.3	3.80	1.37	116.7	80.0	16.6	0.3	0.62	0.39	410	A	A
55	6.4	3.62	1.41	115.7	84.3	11.3	0.2	0.75	0.55	425	A	A
56	6.4	3.45	1.41	113.3	80.0	10.9	0.3	0.72	0.44	380	A	A
57	6.4	3.56	1.42	115.0	82.7	7.8	0.2	0.81	0.74	380	A	A
58	6.4	3.55	1.43	114.0	81.0	8.0	0.3	1.43	1.06	380	A	A
59	6.2	3.80	1.32	101.7	43.3	无法测定	0.1	0.34	0.23	620	C	C
60	6.2	3.62	1.34	101.7	44.3	无法测定	0.1	0.37	0.27	510	C	C
61	6.3	3.38	1.39	120.3	81.3	24.9	0.1	0.65	0.45	440	A	A
62	6.3	3.98	1.36	113.0	70.3	20.6	0.1	0.77	0.48	380	A	A
63	6.4	4.22	1.39	112.3	78.3	10.3	0.1	0.94	0.55	390	A	A
64	6.4	3.67	1.41	108.3	68.0	10.7	0.1	0.98	0.68	380	A	A
65	6.4	3.98	1.43	110.3	76.7	7.1	0.1	1.36	0.79	380	A	A
66	6.4	4.22	1.43	107.0	68.7	7.4	0.1	1.70	1.54	380	A	A

[0235] 例 37 的附有低反射膜的玻璃板的剖面的扫描型电子显微镜照片示于图 2。图 2 所示的是用聚焦离子束切断附有低反射膜的玻璃板而得的膜剖面方向的 100000 倍的倍率的 SEM 像。低反射膜的膜厚大约 100nm, 由中空粒子和基质成分(二氧化硅和氟化合物) 构成。膜中确认有空孔的部分是中空粒子被切断后可见到中空粒子内部的空孔的部位。

[0236] 产业上的利用可能性

[0237] 本发明的附有低反射膜的玻璃板和由本发明的制造方法制得的附有低反射膜的玻璃板可作为用于各种显示器、汽车用窗玻璃或触摸屏等的玻璃板使用。

[0238] 本发明的显示装置可用于各种电视机、触摸屏、手机或携带信息终端等。

[0239] 此外,这里引用2011年4月1日在日本提出申请的日本专利申请特愿2011-081719号、2011年4月1日在日本提出申请的日本专利申请特愿2011-081720号、和2011年4月1日在日本提出申请的日本专利申请特愿2011-081833号的说明书、权利要求书、附图和摘要的全部内容作为本发明的揭示。

[0240] 符号的说明

[0241] 10 附有低反射膜的玻璃板

[0242] 12 玻璃板

[0243] 14 低反射膜

[0244] 100 显示装置

[0245] 20 显示部件

[0246] 30 框体

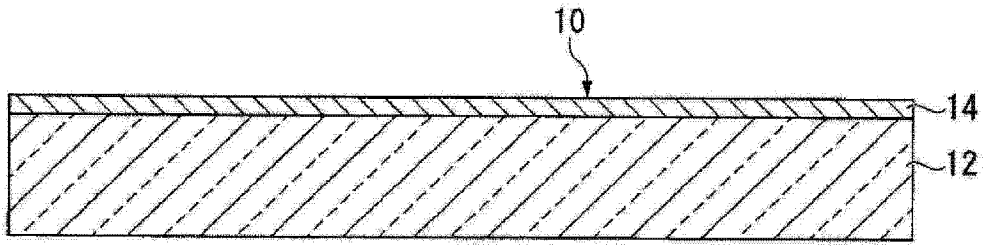


图 1

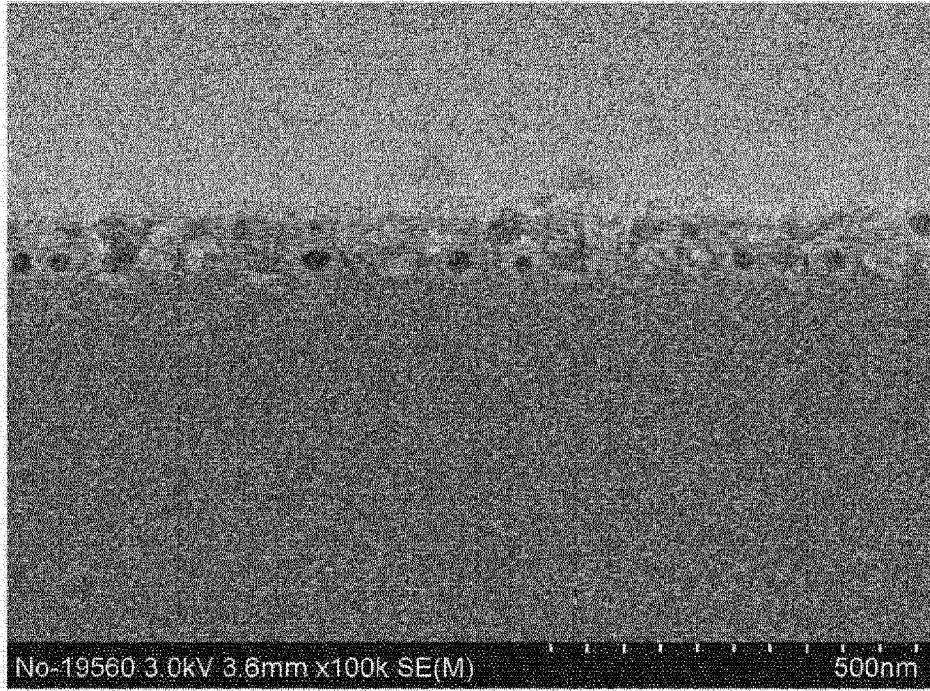


图 2

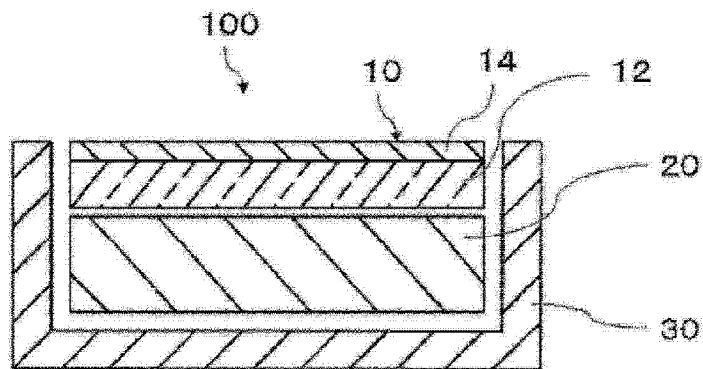


图 3